

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-212260

出 願 人

Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3045665

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000713-1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 85/00

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市城見台 3 丁目 7 - 3

 【氏名】 菅野 龍也

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市東山 3 9 9 - 2

 【氏名】 岡野 善道

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0

 【氏名】 飯山 尚志

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学株式会社

 【代表者】 小川 大介

【代理人】

 【識別番号】 100091683

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 ▲吉▼川 俊雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 021360

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9908796

特 2 0 0 0 - 2 1 2 2 6 0

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステルの製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸とジオールとに有機溶媒を添加し、ジカルボン酸とジオールとを熔融重縮合させてポリエステルを製造するためのポリエステルの製造装置であって、

疎水性を有する触媒を添加してジカルボン酸とジオールとの重縮合が常圧下で行われる重縮合反応器を設け、この反応器に、この反応器から留出する有機溶媒と水とを分離して分離した水を系外に排出すると共に有機溶媒を還流させる分離装置を付設していることを特徴とするポリエステルの製造装置。

【請求項 2】 上記触媒がジスタノキサン触媒であることを特徴とする請求項 1 のポリエステルの製造装置。

【請求項 3】 上記重縮合反応器が縦型反応器であり、この反応器内に、ジカルボン酸、ジオールおよび生成するポリエステルの混合液から成る相と、その上方を覆う有機溶媒相とに分離した 2 相状態を保持しつつ混合液を攪拌する攪拌機を設けていることを特徴とする請求項 1 又は 2 のポリエステルの製造装置。

【請求項 4】 重縮合反応器の前段に、ジカルボン酸とジオールとを溶解して均一化させるための溶解槽を設けていることを特徴とする請求項 3 のポリエステルの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機械的性質や化学的性質に優れたポリエステルの製造装置に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは、繊維材料、フィルム、容器、エンジニアリングプラスチックなどに幅広く用いられている。一方、脂肪族ポリエステルも機械的性質や化学的性質に優れ、しかも生分解性を

有することから、医療用材料の他、環境保全の観点から汎用樹脂代替材料として様々な分野で注目されている。

【0003】

これらのポリエステルは、一般に、硫酸などのプロトン酸やチタンアルコキシドなどの金属化合物を触媒として、ジカルボン酸成分とジオール成分とを重縮合させる方法によって製造されている。この場合、ポリエステル化反応の平衡定数は1～10程度であるため、高重合度のポリマーを得るには生成する水をできるだけ除き、平衡を生成物側にシフトさせる必要がある。特に脂肪族ポリエステルにおいては、芳香族ポリエステルに比べて加水分解が起こりやすいことから、重縮合反応に伴って発生する水の除去が大きな問題となる。

【0004】

このため、従来のポリエステルの製造装置は、重縮合反応槽に真空排気系を接続して構成されている。重縮合反応槽内に有機溶媒を添加し、ジカルボン酸とジオールとの重縮合に伴って発生する水を、有機溶媒と共に反応槽内から真空排気系によって吸引排出させながら、ポリエステルが製造されている。この場合に、反応槽内から留出する有機溶媒および生成水を排気経路の途中で分離する分離装置を設け、分離した有機溶媒はこれを反応槽に還流させるような構成とすることで有機溶媒の消費量が抑えられ、ポリエステルのより経済的に製造することが可能となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような分離装置を設けて構成される装置においては、分離装置が真空排気経路の途中に設けられることになるため、例えば真空排気力に抗して分離装置から有機溶媒を反応槽に還流させるための専用のポンプ装置などをさらに付設すること等が必要になって装置構成が複雑になる。また、反応槽内で発生する水の量の変化に伴って真空排気路中の圧力が変動するため、有機溶媒と水との分離や反応槽への有機溶媒の還流状態が不安定になってプロセス条件が変動し易く、このために効率的な製造条件を維持し難いという問題も生じる。

【0006】

本発明は、上記した問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、より簡単な構成で、高重合度のポリマーを効率良く製造し得るポリエステル製造装置を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の触媒を用いることにより、真空排気による脱水操作を行うことなく、ジカルボン酸とジオールとの熔融重縮合を進行させ得ることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明の請求項 1 のポリエステルの製造装置は、ジカルボン酸とジオールとに有機溶媒を添加し、ジカルボン酸とジオールとを熔融重縮合させてポリエステルを製造するためのポリエステルの製造装置であって、疎水性を有する触媒を添加してジカルボン酸とジオールとの重縮合が常圧下で行われる重縮合反応器を設け、この反応器に、この反応器から留出する有機溶媒と水とを分離して分離した水を系外に排出すると共に有機溶媒を還流させる分離装置を付設していることを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

このような構成において、上記した重縮合反応器では、疎水性を有する触媒、例えば請求項 2 のようなジスタノキサン触媒の存在下で、ジカルボン酸とジオールとの熔融重縮合反応が進行する。このとき、重縮合に伴って発生した水は、触媒の活性中心において反応生成しているポリエステルには再接近せずに有機溶媒中に捕捉されることになって、生成するポリエステルの加水分解反応が抑えられる。この結果、常圧下であってもさらに重縮合が進行する。

【 0 0 1 0 】

この場合に、常圧下で運転される重縮合反応器から水と有機溶媒との混合蒸気が留出するが、この留出経路には従来のような真空排気力が作用しないので、水と有機溶媒とを分離するための分離装置として、例えばデカンターなど、混合蒸気を凝縮させた後に水と有機溶媒との比重差によってこれらを上下に分離させるような簡単な構造を採用して構成することができる。これにより、全体の装置構

成をより簡素なものとする事が可能になる。

【0 0 1 1】

なお、本発明において「常圧下」とは、減圧および加圧を行うことなく、通常の大気圧とほぼ同等の圧力状態に保持されていることを言う。

【0 0 1 2】

本発明の請求項3のポリエステルの製造装置は、請求項1又は2の装置において、重縮合反応器が縦型反応器であり、この反応器内に、ジカルボン酸、ジオールおよび生成するポリエステルの混合液から成る相と、その上方を覆う有機溶媒相とに分離した2相状態を保持しつつ混合液の底部側を攪拌する攪拌機を設けていることを特徴としている。

【0 0 1 3】

このような構成によれば、ジカルボン酸およびジオールと、生成するポリエステルとから成る下側の相が、その底部側で攪拌されるだけで、有機溶媒は、これらを上方から覆う状態で保持される。したがって、重縮合反応に伴って発生する水は上方の有機溶媒中に移動し、さらに有機溶媒と共に上方へと留出する。これにより、発生する水の反応器内からの脱水がスムーズに行われ、これによって、生成するポリエステルの加水分解がより確実に抑えられて、重縮合反応をより効率良く進行させることができる。

【0 0 1 4】

この場合に、請求項4のように、重縮合反応器の前段にジカルボン酸とジオールとを溶融して均一化させるための溶解槽が設けられている構成であれば、重縮合反応器内での攪拌が混合液の底部側で部分的に行われるような構成であっても、この重縮合反応器内でジカルボン酸とジオールとの全体にわたって重縮合反応を効率良く行わせることができる。

【0 0 1 5】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1に本実施形態に係る製造装置の構成模式図を示している。同図において、1は溶解槽、2は重縮合反応器である。これらの具体的な構成につき、ジカルボン酸とジオール

とを熔融重縮合させてポリエステルを製造する際の製造手順に従って、順次説明する。

【 0 0 1 6 】

まず、原料となるジカルボン酸およびジオールとが溶解槽 1 に所定量投入され溶解されて、均一化される。このときの溶解槽 1 には、酸素の混入を避けるために、常に窒素などの不活性ガスが通気され、 $10 \sim 100 \text{ mmHg}$ 程度の微加圧状態に保持されて上記の溶解操作が行われる。

【 0 0 1 7 】

溶解槽 1 は、垂直回転軸 1 a と攪拌翼 1 b とを有する一般的な攪拌装置を備えた縦型攪拌槽で構成されている。なお、本実施形態の製造装置は、疎水性を有する触媒、例えば後述するジスタノキサン触媒の存在化で重縮合反応を行わせることが前提となっている。したがって、この溶解槽 1 での操作は、例えば、攪拌を行いながら配管 3 を通してジカルボン酸を供給し、このジカルボン酸を熔融させた状態で、配管 4・5 をそれぞれ通してジオール、及び上記したジスタノキサン触媒を供給してジカルボン酸に溶解させるか、又は、配管 4・5 を通してジオール及びジスタノキサン触媒を供給し、これらが熔融した状態において、配管 3 を通してジカルボン酸を供給し溶解させることによって行われる。

【 0 0 1 8 】

なお、溶解槽 1 の材質、また、後述する重縮合反応器 2 の材質は、例えば SUS-304 や SUS-316 などのステンレス鋼であってもよいが、溶出した鉄成分が製造されるポリエステルの色相に悪影響を及ぼすのを防ぐため、少なくとも接液部を鉄成分 20 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、さらに好ましくは 5 重量%以下の材質であるのが好ましい。例えば、溶解槽 1 の材質として、ハステロイ、ニッケル、チタン、ジルコニウム、モリブデン、タンタル、これらの合金、フッ素化樹脂、ポリオレフィン系樹脂などの樹脂、ガラスなどを用いたり、内部が上記材料でライニングされているのが望ましい。特に、ニッケル製（ニッケルライニングを含む）、又はハステロイ製であれば、より優れた色相を有するポリエステルの製造することができる。

【 0 0 1 9 】

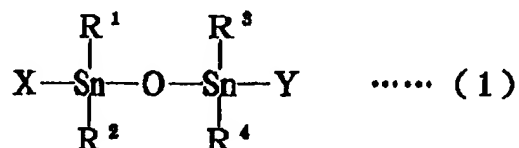
溶解槽 1 内で均一化された混合液は、ポンプ 6 によって配管 7 を通して重縮合反応器 2 に送られる。この重縮合反応器 2 内で、後述する有機溶媒が配管 8 を通してさらに添加され、この有機溶媒中で、ジカルボン酸とジオールとの重縮合反応が進行してポリエステルの生成が開始される。

【 0 0 2 0 】

このときの重縮合によるポリエステルの合成触媒として、前記したように、疎水性を有する触媒、例えばジスタノキサンが用いられる。他の金属触媒では、ジカルボン酸とジオールとの重縮合によるポリエステルの合成反応において、一般に正反応と逆反応の活性化エネルギーを低下させるのみで、平衡定数には影響を及ぼさないのに対し、ジスタノキサン触媒では反応系の水の存在による逆反応、つまり加水分解を生じさせない。これはジスタノキサンの二層構造に起因するものと推測される。すなわち、ジスタノキサンは、例えば、下記式 (1)

【 0 0 2 1 】

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は、同一または異なってアルキル基を示し、Xおよび Y はイソチオシアネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基またはアシルオキシ基を示す)

のように表されるが、このジスタノキサンは、酸素原子などの電子過剰な官能基 (X、Y) と電子不足のスズ原子との間のイオン結合に似た相互作用により、はしご状二量体構造をとることが知られている。この二量体構造は溶液中でも形成され、このジスタノキサン骨格の周囲を囲むアルキル基 ($\text{R}^1 \sim \text{R}^4$) の疎水性作用により、生成した水の反応点への再接近が妨げられる。

【 0 0 2 2 】

このように、疎水性を有するジスタノキサン等の触媒を、ジカルボン酸とジオールとの重縮合によるポリエステルの合成触媒として用いることにより、ポリエステル生成時に副成する水による重縮合の阻害が低減され、これにより、重縮合

反応器 2 では、常圧下でも重縮合反応が進行して高重合度のポリエステルが製造される。

【 0 0 2 3 】

なお以下では、疎水性を有する特定触媒としてジスタノキサン触媒を用いる場合について説明する。このようなジスタノキサン触媒としては、前記式 (1) 中における R^1, R^2, R^3, R^4 のアルキル基が、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル基などの炭素数 1 ~ 10 程度の直鎖状又は分岐鎖状のものが挙げられる。これらの中でも、炭素数 1 ~ 6 程度のアルキル基が好ましく、特に *n*-ブチル基などの C4 アルキル基が好ましい。

【 0 0 2 4 】

X 及び Y におけるハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素原子などが含まれる。中でも好ましいハロゲン原子は、塩素及び臭素原子、特に塩素原子である。

【 0 0 2 5 】

X 及び Y におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ、*s*-ブチルオキシ、*t*-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ基などの炭素数 1 ~ 10 程度（好ましくは、炭素数 1 ~ 6 程度）のアルコキシ基などが挙げられる。これらのアルコキシ基はヒドロキシル基を有していてもよい。このようなヒドロキシ基を有するアルコキシ基には、例えば、2-ヒドロキシエトキシ基、2-ヒドロキシプロポキシ基、3-ヒドロキシプロポキシ基、4-ヒドロキシブトキシ基などが含まれる。

【 0 0 2 6 】

X 及び Y におけるアシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、バレリルオキシ、ヘキサノイルオキシ基などの炭素数 2 ~ 10 程度（好ましくは炭素数 2 ~ 5 程度）の脂肪族アシルオキシ基などが挙げられる。これらのアシルオキシ基はカルボキシル基を有していてもよい。

【 0 0 2 7 】

このようなカルボキシル基を有するアシルオキシ基には、例えば、カルボキシ

アセチルオキシ、2-カルボキシプロピオニルオキシ、3-カルボキシプロピオニルオキシ、4-カルボキシブチリルオキシ基などが含まれる。

【 0 0 2 8 】

式(1)で表されるジスタノキサンのなかでも、 R^1, R^2, R^3, R^4 がそれぞれ n -ブチル基であり、 X および Y がイソチオシアネート基、ハロゲン原子（例えば塩素など）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えばヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基など）およびアシルオキシ基（例えば、カルボキシル基を有していてもよい炭素数2～5程度のアシルオキシ基など）から選択される基である化合物が好ましく、さらに好ましくは、 R^1, R^2, R^3, R^4 がそれぞれ n -ブチル基であり、 X がハロゲン原子、 Y がヒドロキシ基である化合物が好ましい。このような化合物の代表的な例として、1-クロロ-3ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラ n -ブチルジスタノキサン、1,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラ n -ブチルジスタノキサン、1,3-ジイソチオシアネート-1,1,3,3-テトラ n -ブチルジスタノキサン、1-ヒドロキシ-3-イソチオシアネート-1,1,3,3-テトラ n -ブチルジスタノキサンなどが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

このようなジスタノキサンは安価で合成が容易であり、無機系骨格を有するにも拘わらず、ほとんどの有機溶媒に対して可溶性を示すなどの利点を有する。

【 0 0 3 0 】

一方、上記のようなジスタノキサン触媒を用いて合成されるジカルボン酸やジオールは特に限定されるものではなく、通常のポリエステルを製造する場合にモノマー成分として用いられるジカルボン酸およびジオールを使用することができる。

【 0 0 3 1 】

例えば、ジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸や、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、2,6-ノルボルナンジカルボン酸、パ

ーヒドロ-1,4:5,8ジメタノナフタレン-2,3-ジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3-ジメチル-5,7-アダマンタンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、また、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-4',4''-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらジカルボン酸は、1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0032】

またジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオールや、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,1-シクロヘキサンジオール、2-メチル-1,1-シクロヘキサンジオール、水添ビスフェノールA、トリシクロデカンジメタノール、1,3-アダマンタンジオール、2,2-ノルボルナンジメタノール、3-メチル-2,2-ノルボルナンジメタノール、2,3-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、2,6-ノルボルナンジメタノール、パーヒドロ-1,4:5,8ジメタノナフタレン-2,3-ジメタノールなどの脂環式ジオール、また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのエーテルグリコールや、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ナフタレンジオール、キシリレンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールS、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物などの芳香族ジオールが挙げられる。これらのジオールも、1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0033】

これらのうち、前記したジスタノキサン触媒を用いれば、ジカルボン酸として

非芳香族ジカルボン酸、即ち脂肪族ジカルボン酸および／または脂環式ジカルボン酸を、また、ジオールとして非芳香族ジオール、即ち脂肪族ジオールおよび／または脂環式ジオールをそれぞれ選定し、これら非芳香族ジカルボン酸と非芳香族ジオールとを重縮合させて、加水分解の起こりやすい脂肪族ポリエステルを製造する場合でも、ジスタノキサン触媒による加水分解の抑制作用により、充分に高重合度のポリマーを得ることができる。

【 0 0 3 4 】

この場合のジカルボン酸とジオールとの重縮合前の配合割合は、ジカルボン酸 1.00 モルに対して、ジオールを好ましくは 1.00 ～ 1.20 モル、さらに好ましくは 1.00 ～ 1.10 モル、特に好ましくは、1.00 モルとなるようにするのがよい。ジカルボン酸とジオールの配合割合が上記範囲以外であると、得られるポリエステルの重合度の低下を招き易い。

【 0 0 3 5 】

ジスタノキサン触媒の添加量は、経済性や副反応等を考慮して適宜選択でき、例えば、ジカルボン酸に対して好ましくは 0.0001 ～ 5 モル%、さらに好ましくは 0.0005 ～ 5 モル%、特に好ましくは 0.001 ～ 1 モル% 添加するのがよい。ジスタノキサン触媒の添加量が多すぎると、ジオールの脱水閉環反応などの副反応が起こりやすく、経済的にも不利になる。

【 0 0 3 6 】

一方、重縮合反応の開始前に添加される有機溶媒としては、ジカルボン酸およびジオールと、重縮合によって生成するポリエステルとのいずれもが溶解せず、また、重縮合反応を阻害しないものが選定される。好ましくは沸点が水の沸点より高いか、または水と共沸するものが好ましく、さらに沸点が、生成するポリエステルの融点以上であるものが好ましい。また、所望の反応温度に近い沸点を有するものが好ましい。具体的には、例えば、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、*n*-トリデカン、*n*-テトラデカン、*n*-ペンタデカン、デカリン、ベンゼン、トリメチルベンゼン、キシレン、ジフェニルエーテル、キノリン、これらの異性体、およびこれらの 2 種以上の混合溶媒などから適宜選択できる。

【 0 0 3 7 】

有機溶媒の添加量は、ジカルボン酸とジオールの総計 1.0 重量部に対して好ましくは有機溶媒を 3 ~ 2 0 重量部、さらに好ましくは 2 ~ 1 5 重量部とするのがよい。有機溶媒の添加量が 3 重量部より小さいと重縮合により生成する水の除去効率が低下しやすく、2 0 重量部より大きいと、有機溶媒に対するジカルボン酸とジオールの量が少なくなり、コスト等の点から実用的でない。

【 0 0 3 8 】

重縮合反応の温度は反応速度や副反応（ジオールの閉環反応など）等を考慮して適宜選択される。また、熔融重合を行うため、生成するポリマーの融点以上の温度で重合を行う。従って、好ましい重合温度は用いるジカルボン酸及びジオールの種類によって異なるが、一般には 8 0 ~ 2 8 0 °C の範囲とするのが良く、例えばコハク酸と 1,4-ブタンジオールとの反応では、1 1 5 ~ 2 3 0 °C の範囲が好ましい。なお、重合温度が低すぎると反応速度が低下し、逆に高すぎると副反応が起きやすく、生成するポリマーの分子量が低下しやすい。

【 0 0 3 9 】

重縮合の反応時間は、原料のジカルボン酸、ジオールの種類や量、重合温度、触媒の種類や量等によっても異なるが、通常、2 ~ 2 0 0 時間程度の範囲から適宜選択される。

【 0 0 4 0 】

このように、重縮合反応器 2 内では、ジスタノキサン触媒の存在下、ジカルボン酸、ジオール、および重縮合によって生成するポリエステルのもいずれも溶解しない有機溶媒を添加して行うことにより、ジカルボン酸、ジオール、および重縮合によって生成するポリエステルから主としてなる相 A と、有機溶媒から主としてなる相 B との 2 相が上下に分離して存在する状態となる。そして、重縮合により生成する水は、ジスタノキサン触媒の活性中心において反応生成しているポリエステルには再接近せず、したがって、生成するポリエステルの加水分解反応を生じさせずに、上方の有機溶媒中に捕捉されていく。このような状態で、常圧下であっても下相 B 中ではさらに重縮合が進行する。

【 0 0 4 1 】

一方、有機溶媒中に捕捉された水は有機溶媒と共に上方へと留出して、重縮合反応器 2 の上壁面に付設されている例えばデカンター等から成る分離装置 1 0 に送られる。この分離装置 1 0 により、留出した有機溶媒と水とが分離され、分離された水は系外に排出される一方、有機溶媒は反応器 2 内へと還流されるように構成されている。

【0 0 4 2】

この場合、重縮合反応器 2 は常圧下で運転されることから、上記のような水と有機溶媒との混合蒸気の留出経路には従来のような真空排気力が作用しない。したがって、分離装置 1 0 としては、上記のように、混合蒸気を凝縮させた後に水と有機溶媒との比重差によってこれらが上下に分離するような簡単な構造を採用して構成することができる。これにより、全体の装置構成をより簡素なものとすることが可能となっている。

【0 0 4 3】

なお、重縮合反応器 2 内に設けられている攪拌機 1 1 は、前記した上相 B と下相 A との二相分離状態を保持しつつ、下相 A を周方向に沿って流動させるように構成されている。すなわち、回転軸 1 1 a の下端に略水平円板形状の回転板 1 1 b が取付けられ、これが、重縮合反応器 2 内の底部側、すなわち、下相 B 中で緩やかに回転する。これにより、下相 B における底部側領域は、回転板 1 1 b から回転力が付与されて周方向に流動し攪拌される。但し、この回転力は、下相 B の粘性によって上方へ伝達されるのみであるので、回転板 1 1 b の回転に伴う上相 B の流動は極力抑えられ、これにより、上相 B と下相 A とが相互に混合するような流動は生じずに、上記した二相分離状態が保持される。なお、回転板 1 1 b の回転に伴って下相 B に付与される回転力をより大きくするために、例えば回転板 1 1 b の上面に適度の突起を設けた構造等を採用することも可能である。

【0 0 4 4】

このように、重縮合反応器 2 内では、ジカルボン酸およびジオールと、生成するポリエステルとから成る下側の相 A がその底部側で攪拌されるだけで、有機溶媒の相 B は、これを上方から覆う状態で保持される。したがって、重縮合反応に伴って発生する水は、上方の有機溶媒中に移動し、この有機溶媒相は格別攪拌さ

れずにほぼ静止状態で保持されることから、この有機溶媒に捕捉された水は、さらに有機溶媒と共にそのまま上方へ留出することになって、発生する水の反応器 2 内からの脱水がスムーズに行わる。これによって、生成するポリエステル加水分解がさらに確実に抑えられ、重縮合反応がより効率良く進行する。

【 0 0 4 5 】

この場合、重縮合反応器 2 内では下相 B に対する攪拌が上記のように適度に弱められているものの、原料としてのジカルボン酸とジオールとは、前段の溶解槽 1 内で溶融均一化されているので、この重縮合反応器 2 内でも、ジカルボン酸とジオールとの全体にわたって重縮合反応が効率良く行われ、高重合度のポリエステルが製造される。

【 0 0 4 6 】

なおさらに重合度を上げる必要があるときには、例えば真空ポンプに接続されたベント口を備える縦型反応器や横型反応器、または固相重合装置等から成る後重縮合反応器をさらに設け、この後重縮合反応器で、ポリマーの重縮合反応が完結するように構成することも可能である。

【 0 0 4 7 】

例えば、横型反応器の一種である従来公知の横型 2 軸スクリュウ押出機を、前記重縮合反応器 2 の後段に後重縮合反応器として設けた場合を例に挙げて説明すると、重縮合反応器 2 内の反応で生成されるポリマーの溶融粘度が、測定温度 220 ~ 250℃ で 500 ~ 50000 ポイズ程度に達した段階で、重縮合反応器 2 から横型 2 軸押出機に送って、重縮合反応をさらに進行させる。すなわち、重縮合反応がある程度進行すると、ジカルボン酸とジオールとの表面更新によって反応が律速されるようになる。そこで、重縮合反応器 2 内で所定範囲の重合度に達した後は、十分な攪拌力を付与し得る例えば上記のような横型 2 軸押出機に送って攪拌しながらさらに重合反応を進行させることで、以降はより効率的に表面更新が行われてさらに高重合度のポリエステルを製造することができる。

【 0 0 4 8 】

なお、このような後重縮合反応器は、前記した真空ポンプを作動することによって、内部圧力が 0.1 ~ 10 Torr 程度の減圧状態に保持されて運転される。した

がって、この反応器内での重縮合反応の進行に伴ってさらに発生する水は、有機溶媒と共に前記ベント口を通して吸引排気される。この結果、後重縮合反応器内での反応で、有機溶媒が殆ど含まれず、かつ、より高重合度となったポリエステルが製造される。

【 0 0 4 9 】

特に、上記のような2軸押出機によれば、一對のスクリュウの回転によりポリエステルが薄膜化されて表面更新されるので、重合度の上昇に伴って高粘度になったプレポリマーでも、その後の重縮合反応が大幅に促進され、したがって、機内における滞留時間が短くても重合度が充分に高くなり、また、分子量分布もより均一なポリエステルを得ることができる。

【 0 0 5 0 】

以上の説明のように、本実施形態では、疎水性を有する触媒を用いたジカルボン酸とジオールとの重縮合が、重縮合反応器2において常圧下で行われる。この場合、当初に反応律速となる脱水のための装置構成をより簡単なものとして、反応を進行させることができる。また、さらに高重合度のポリマーを製造する場合には、例えばベント付き横型反応器等から成る後重縮合反応器をさらに設け、この反応器では、副成する水を真空排気によって脱水しながら、この段階での律速条件となる表面更新を効率良く行わせて重縮合反応をさらに進行させることで、さらに高重合度のポリエステルを製造することが可能になっている。

【 0 0 5 1 】

【実施例】

実施例 1

図1に示した製造装置において、溶解槽1内にコハク酸(2.36kg、20モル)、1,4-ブタンジオール(1.80kg、20モル)、1-クロロ-3-ヒドロキシ-1,1,3,3-テトラ n-ブチルジスタノキサン(0.11g、0.002ミリモル)を投入し、常圧下、120℃で1時間加熱して均一状態とした。その後、重縮合反応器2に移し、さらにデカリン(0.416kg)を投入し、2相状態となるようにして193℃に加熱し、分離装置10を通してデカリンを還流させ、また水を留出させながら、72時間攪拌して重縮合反応を行った。

【0052】

得られたPBS（ポリブチレンサクシネート）ポリマーの数平均分子量 M_n をGPCで測定したところ、73600であった。また、分子量分布 M_w/M_n は1.86、220℃での溶融粘度は20000ポイズであった。

【0053】

実施例2

実施例1で得られたポリマーを、さらにベント付き横型反応器に供給し、真空吸引下、150℃で後重縮合反応させてポリエステルを得た。得られたポリマーの数平均分子量 M_n は90000、分子量分布 M_w/M_n は2.28、220℃での溶融粘度は30000ポイズであった。

【0054】

比較例

実施例1において、1,3,3-テトラ n -ブチルジスタノキサンに代えて、 $Ti(OiPr)_4$ を触媒として用いた以外は実施例1とほぼ同様にして、PBSポリマーを製造した。得られたポリマーの数平均分子量 M_n は44500、分子量分布 M_w/M_n は2.51、220℃での溶融粘度は80000ポイズであった。

【0055】

さらに、実施例1と比較例とで各々得られたポリマーについて、NMRによって分子構造の測定を行った。表1に実施例1と比較例1との各製造条件を、表2に、前記GPCとNMRとの各測定結果をまとめて示している。

【0056】

【表1】

	PBS合成条件			
	触 媒	触媒/1/4酸 mol%	1,4-BG/1/4酸 mol/mol	デカリン/モノマー wt%
実施例1	ジタノキソ	1.00	1.00	10
比較例	$Ti(OiPr)_4$	0.01	1.00	50

【0057】

【表 2】

	分析結果						
	GPC(UNICAL) (*1)			NMRによる実測値, $\times 10^{-3}$ mol/g			
	Mn	Mw	Mw/Mn	[OH]	[C=C]	[Branch]	1/ポリマー数
実施例 1	78,600	137,000	1.86	14.4	0.0	0.0	69,000 (*2)
比較例	44,500	112,000	2.51	15.9	0.0	5.1	41,000 (*3)

*1: メインピークの計算値

*2: $1 / ([OH] * 2 / 2)$ *3: $1 / \{([OH] + [COOH]) / 2\}$

【0 0 5 8】

表 2 中、NMR による実測値の欄に示されているように、ジスタノキサンを触媒として用いた実施例 1 のポリマーでは、比較例に比べ、C=C の二重結合と共に、さらに枝分かれ(Branch)の無い分子構造である。すなわち、ジスタノキサン触媒を用い前記した製造装置で生成されたポリマーは、直鎖状で高品質のポリマーとなっている。

【0 0 5 9】

以上、本発明の一実施形態および実施例について説明したが、本発明はこれら実施形態や実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変更が可能である。例えば上記では、重縮合反応器 2 に、デカンターに準ずる構成の分離装置 10 を付設した構成を挙げたが、例えば沸点が水とは適度に異なる有機溶媒を使用する場合には、蒸留塔方式を採用して有機溶媒と水とを分離するような構造等の分離装置を用いて構成することが可能である。

【0 0 6 0】

【発明の効果】

以上の説明のように、本発明によれば、疎水性を有する触媒を用いたジカルボン酸とジオールとの重縮合を常圧下で行わせるための重縮合反応器が設けられており、これによって、特に脱水のための装置構成を含む全体構成をより簡素なものにすることが可能であると共に、副反応が抑制され、優れた品質でより高重合度のポリエステルを効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態における製造装置の構成を示す模式図である。

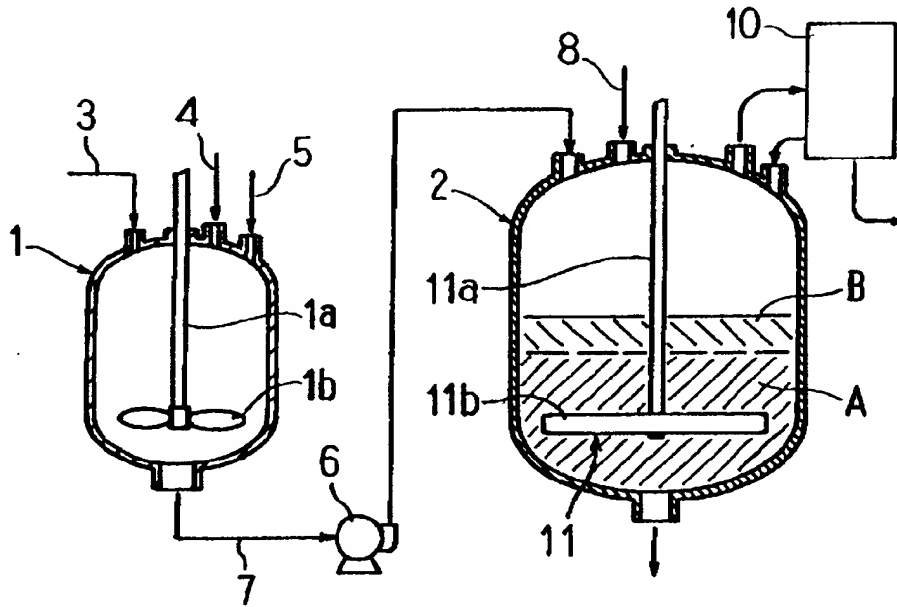
【符号の説明】

- 1 溶解槽
- 2 重縮合反応器
- 1 0 分離装置
- 1 1 攪拌機

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な構成で高重合度のポリマーを効率良く製造し得るポリエステル
の製造装置を提供する。

【解決手段】 疎水性を有する触媒を添加してジカルボン酸とジオールとの重縮
合が常圧下で行われる重縮合反応器 2 を設け、この反応器 2 に、この反応器 2 か
ら留出する有機溶媒と水とを分離して有機溶媒を還流させる分離装置 1 0 を付設
する。重縮合に伴って発生する水は、疎水性を有する触媒の存在下では反応生成
しているポリエステルには再接近せずに有機溶媒中に捕捉され、生成するポリエ
ステルの加水分解が抑えられる。この結果、常圧下であっても重縮合が進行する
。このように常圧下で運転される重縮合反応器 2 と、例えばデカンターなどの簡
単な構造の分離装置 1 0 とを設けた簡単な構成で、高重合度のポリマーを製造す
ることができる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-212260
受付番号	50000882925
書類名	特許願
担当官	中村 仁美 4128
作成日	平成12年 7月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 7月13日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002901
【住所又は居所】	大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】	ダイセル化学工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100091683
【住所又は居所】	大阪市都島区東野田町4丁目9番19号 村浜ビ ル6階 吉川国際特許事務所
【氏名又は名称】	▲吉▼川 俊雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社